

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11256349 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 09 . 99**

(51) Int. Cl.

C23C 18/40
C23C 18/18
C23C 28/02
C25D 5/00

(21) Application number: **10071266**

(22) Date of filing: **06 . 03 . 98**

(71) Applicant: **HONMA HIDEO MULTI:KK JSR
CORP EBARA UDYLLITE KK**

(72) Inventor: **HONMA HIDEO
ISHIBASHI JUNICHI
SUZUKI MASAKO
MARUYAMA EMI
FUJINAMI TOMOYUKI**

(54) **PLATING METHOD WITH HIGH ADHESION
PROPERTY ON RESIN BASE AND COPPER
PLATING LIQUID TO BE USED FOR THAT**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a means to easily obtain a high and stable adhesion strength between a resin base body and a conductive layer.

SOLUTION: In the plating method with high adhesiveness to a resin base, a resin substrate subjected to catalytic treatment is subjected to electroless copper plating with the plating precipitation rate controlled

to $\leq 0.5 \mu\text{m}/30 \text{ min}$, and then subjected to electroplating.

As for examples of the electroless copper plating bath used for this method, the following plating liquids can be used. The electroless copper plating liquid contains copper ion, complexing agent of copper ion, formaldehyde or glyoxalic acid as a reducing agent, and a precipitation controlling agent, and has 12 to 13 pH range. Or the electroless copper plating liquid contains copper ion, citric acid or its salt as a complexing agent of copper ion, and a hypophosphorus acid or its salt as a reducing agent, and has 8.0 to 11.0 pH range.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

resin substrate

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-256349

(43)公開日 平成11年(1999)9月21日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 2 3 C 18/40

C 2 3 C 18/40

18/18

18/18

28/02

28/02

C 2 5 D 5/00

C 2 5 D 5/00

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平10-71266

(22)出願日

平成10年(1998)3月6日

(71)出願人 596089975

本間 英夫

神奈川県横浜市磯子区杉田8-1-60

(71)出願人 596091004

株式会社マルチ

神奈川県横須賀市内川1丁目7番1号

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(71)出願人 000120386

荏原ユーザライト株式会社

東京都台東区台東4丁目19番9号

(74)代理人 弁理士 小野 信夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 樹脂基材への高密着性めっき方法およびこれに用いる銅めっき液

(57)【要約】

【課題】 簡便に、安定して樹脂基材と導体層間の高い密着強度を得ることのできる手段を開発すること。

【解決手段】 触媒化処理をした樹脂基材上に、銅上におけるめっき析出速度を $0.5\mu\text{m}/30$ 分以下に制御した無電解銅めっきを施し、次いで電気めっきを施すことを特徴とする樹脂基材への高密着性めっき方法。この方法に利用できる無電解銅めっき浴の例としては、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤としてホルムアルデヒドまたはグリオキシル酸および析出制御剤を含み、pHが12～13の範囲である無電解銅めっき液並びに銅イオン、銅イオンの錯化剤としてのクエン酸またはその塩および還元剤として次亜リン酸またはその塩を含み、pH8.0～11.0の範囲である無電解銅めっき液が挙げられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒化処理をした樹脂基材上に、銅上におけるめっき析出速度を $0.5 \mu\text{m}/30$ 分以下に制御した無電解銅めっきを施し、次いで電気めっきを施すことを特徴とする樹脂基材への高密着性めっき方法。

【請求項 2】 無電解銅めっきが、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤としてホルムアルデヒドまたはグリオキシル酸および析出制御剤を含み、 pH が $1.2 \sim 1.3$ の範囲である無電解銅めっき液を用いて行う請求項第 1 項記載の樹脂基材への高密着性めっき方法。

【請求項 3】 析出抑制剤が、チオ尿素、アリルチオ尿素、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、チオシアン酸及びそれらの塩から選ばれた化合物である請求項第 2 項記載の樹脂基材への高密着性めっき方法。

【請求項 4】 無電解銅めっきが、銅イオン、銅イオンの錯化剤としてのクエン酸またはその塩および還元剤として次亜リン酸またはその塩を含み、 pH $8.0 \sim 11.0$ の範囲である無電解銅めっき液を用いて行う請求項第 1 項記載の樹脂基材への高密着性めっき方法。

【請求項 5】 銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤としてホルムアルデヒドまたはグリオキシル酸および析出制御剤を含み、 pH が $1.2 \sim 1.3$ の範囲である無電解銅めっき液。

【請求項 6】 析出抑制剤が、チオ尿素、アリルチオ尿素、チオリンゴ酸、チオグリコール酸及びチオシアン酸並びにそれらの塩から選ばれた化合物である請求項第 5 項記載の無電解銅めっき液。

【請求項 7】 銅イオン、銅イオンの錯化剤としてのクエン酸またはその塩および還元剤として次亜リン酸またはその塩を含み、 pH $8.0 \sim 11.0$ の範囲である無電解銅めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂基材上に密着性の良い金属被膜を形成することのできる高密着性めっき方法およびこのために利用しうる無電解銅めっき液に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の傾向として小型化、軽薄化、高速化、高性能化などに伴い、プリント配線板も薄型化、多層化と高密度化の要求が高まっている。このような要求に対応するために現在、ビルドアップ工法が注目され、絶縁層と導体層を一層毎に積み上げてその都度層間を接続して多層配線板を作製している。また、多層配線板を作製する上で層間絶縁材料、ビアホール形成、ファインパターン形成など、さまざまな要素技術があり、その中の層間絶縁材料においては、絶縁層と導体層の密着性が良いことは非常に重要である。

【0003】 一般にプリント配線板において、樹脂基材上の導体層は、無電解及び電気めっきを順次行うことに

より形成されることが多く、例えば、金属銅層（導体層）を形成するための方法は、樹脂基材表面の粗化、パラジウム触媒付与、無電解銅めっき、電解銅めっきの順で行われるのが一般的である。そして、樹脂基材と銅めっき層の密着性は、粗化により生じた樹脂基材上の微細な凹孔内に無電解銅めっきが錨のように入り込むことによる効果、いわゆるアンカー効果に依存するとされている。

【0004】 このように、現在、密着性を向上させるために、絶縁層の表面を酸化剤で粗化し、アンカー効果を得ることで密着強度を向上させているが、高い密着強度を安定して得ることは難しく、プリント配線板作製の上での隘路の一つとなっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従って、簡便に、安定して樹脂基材と導体層間の高い密着強度を得ることのできる手段の開発が強く求められていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、プリント配線板における、樹脂基材と導体層間の密着性に関連する要素について、種々研究を行っていたところ、樹脂表面に形成された微細凹孔の大きさと無電解銅めっきの銅上での析出速度が密着性に大きな影響を与えていることを見出した。

【0007】 すなわち、微細凹孔が小さすぎ、しかも、銅上での無電解銅めっきの析出速度が速すぎるとブリッジ状の析出が発生し、樹脂表面に形成された微細凹孔内部にめっきが付き回ることなく成膜されるため、十分な密着性が得られないことを知った。一方、これを避け、無電解銅めっきの付き回りを良くしようと、樹脂基材を甘めに粗化すれば、当然のことながらアンカー効果が失われる結果となる。

【0008】 本発明者は、この矛盾を解消すべく更に研究を重ねた結果、無電解銅めっきにおいて、最初にパラジウム触媒上に析出した金属銅上には最早析出せず、残ったパラジウム触媒上に選択的に析出するような無電解銅めっき液を利用すれば、微細凹孔の内部にも無電解銅が付き回り、十分なアンカー効果が得られるであろうことを着想した。そして、無電解銅めっき液の組成や配合成分について種々検討した結果、このような目的に合ったものを見出し、本発明を完成した。

【0009】 すなわち本発明の目的は、触媒化処理をした樹脂基材上に、銅上におけるめっき析出速度を $0.5 \mu\text{m}/30$ 分以下に制御した無電解銅めっきを施し、次いで電気めっきを施す樹脂基材への高密着性めっき方法を提供することである。

【0010】 また本発明の他の目的は、上記方法に使用される、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤としてホルムアルデヒドまたはグリオキシル酸および析出制御剤を含み、 pH が $1.2 \sim 1.3$ の範囲である無電解銅めっき

液を提供することである。

【0011】更に、本発明の別の目的は、前記方法に用いられる銅イオン、銅イオンの錯化剤としてのクエン酸またはその塩および還元剤として次亜リン酸またはその塩を含み、pH 8.0～11.0の範囲である無電解銅めっき液を提供することである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明においては、無電解銅めっきがパラジウム触媒上に析出した銅めっき被膜上にはそれ以上析出せず、まだ銅が析出しないパラジウム触媒上には通常速度で析出するように調整することが重要である。

【0013】このためには、無電解銅めっきの銅上での析出速度を $0.5\mu\text{m}/30$ 分以下に制御することが必要である。

【0014】上記の条件を満たす無電解銅めっきであれば、その浴組成等に関係なく本発明に利用することができるが、このような無電解銅めっき液の例の一つとしては、銅イオン、銅イオンの錯化剤、還元剤としてホルムアルデヒドまたはグリオキシル酸および析出制御剤を含み、pHが12～13の範囲である無電解銅めっき液が挙げられる。

【0015】この無電解銅めっき液に添加される析出制御剤は、銅上への無電解銅めっきの析出を抑制するものであり、具体的には、チオ尿素、アリルチオ尿素、チオリンゴ酸、チオグリコール酸もしくはチオシアン酸またはそれらの塩が挙げられる。この中でもチオ尿素、アリルチオ尿素、チオリンゴ酸もしくはそれらの塩の効果がもっとも優れている。この析出抑制剤は、一般には0.1～1000ppm程度配合される。

【0016】一方、上記無電解銅めっき液において、銅イオン源としては硫酸銅、塩化第二銅、硝酸銅等が、銅イオンの錯化剤としては、EDTA、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、クワドロール、グリシン等やそれらの塩が挙げられる。これらは、いずれもホルムアルデヒドを還元剤として使用する無電解銅めっき浴で一般に用いられているものである。また、これらの配合量も従来のホルムアルデヒドを用いた無電解銅めっき浴と同程度でよい。

【0017】上記の無電解銅めっき液の銅皮膜上への析出速度は、ホルムアルデヒドを還元剤とし、pH 12～13の一般的な無電解銅めっきと比べ約1/2以下であり、 $0.5\mu\text{m}/30$ 分以下の析出速度を維持できるものである。

【0018】また、無電解銅めっきの銅上での析出速度を $0.5\mu\text{m}/30$ 分以下に制御することが可能な無電解銅めっき液の別の例としては、銅イオン、銅イオンの錯化剤としてのクエン酸またはその塩および還元剤として次亜リン酸またはその塩を含み、pH 8.0～11.0の範囲である無電解銅めっき液を挙げることができる。

【0019】この無電解銅めっき液の特徴は、銅イオンの錯化剤としては、クエン酸またはその塩を利用することである。このクエン酸またはその塩の配合量は、銅イオンに対するモル比で1～10倍とすることが好ましい。銅イオンの錯化剤としてクエン酸以外の有機酸を用いた次亜リン酸を還元剤とする無電解銅めっき浴は公知であるが、これらを利用しても良い結果が得られない。

【0020】一方、この無電解銅めっき液の銅イオン源としては、硫酸銅、塩化第二銅、硝酸銅等が挙げられるが、これらは、いずれも次亜リン酸またはその塩を還元剤として使用する無電解銅めっき浴で一般に用いられているものである。また、その配合量も通常の次亜リン酸またはその塩を用いる無電解銅めっき浴と同程度でよい。

【0021】この無電解銅めっき浴においては、次亜リン酸塩が銅に対する自己触媒作用がないという性質を利用するものであり、クエン酸またはその塩との組合せにより、触媒であるパラジウム上に銅が析出するとそれ以降の析出は起こらず、銅上の析出速度を $0.5\mu\text{m}/30$ 分以下に制御することもできるのである。

【0022】本発明方法は、上記したような銅上の析出速度を $0.5\mu\text{m}/30$ 分以下に制御した無電解銅めっき液を利用する以外は、従来と同様なプリント配線板作製手段により実施することができる。すなわち、プリント配線基板を処理するための条件の一例を示せば次の通りであり、無電解銅めっき後の電気めっきも、電気銅めっきの他、電気はんだめっき、電気金めっき等所望のものを実施することができる。

【0023】〔基本操作工程〕

膨潤工程 (65～85℃; 5～15分)

↓

エッチング工程 (65～85℃; 5～15分)

↓

中和工程 (65～85℃; 5～10分)

↓

予備浸漬工程 (15～30℃; 1～3分)

↓ (水洗なし)

触媒付与工程 (15～30℃; 2～10分)

↓

促進工程 (15～30℃; 2～10分)

↓

無電解銅めっき工程

↓

電解銅めっき工程

注) 上記において、工程間に水洗を行う。

【0024】

【作用】本発明方法により、樹脂基材と導体層間の高い密着強度を得ることのできる理由は、無電解銅めっきの銅上への析出が抑制されている結果、樹脂表面の微小凹

部内部も含め全ての触媒上に無電解銅めっき析出して十分に付き回り、良好な密着性が得られるためである。

【0025】なお、本発明で用いる析出制御剤は、めっき浴の自己分解を防止する目的で、添加される安定剤に含まれるものではあるが、安定剤が常に析出制御剤として利用できる訳ではない。また、安定剤が銅上における無電解銅めっきの析出速度を制御することは知られておらず、更に析出速度の制御により密着性が向上することも知られていないことである。

【0026】

【実施例】次に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例等により何ら制約されるものではない。

【0027】実施例 1

析出抑制作用の検討：いくつかの化合物について、銅皮膜上への銅析出に対し、どのような影響があ＊

＊るかどうかを調べた。試験は、下記ホルマリンを還元剤とする基本無電解銅めっき浴組成に表 1 に示す成分および濃度の添加剤を加えたものに、銅張積層板を浸漬し、下記条件で銅めっき層の析出する速度を測定することにより行った。この結果も表 1 に示す。

【0028】〔基本無電解めっき浴組成〕

硫酸銅五水和物 0.03M

EDTA・四水和物 0.24M

ホルマリン 0.2M

10 pH 12.5

【0029】〔無電解めっき条件〕

浴温 60℃

攪拌 空気攪拌

【0030】

【表 1】

添加化合物	濃度 (ppm)	析出速度 ($\mu\text{m}/30\text{分}$)
チオ尿素	1	0
アリルチオ尿素	1	0
チオリンゴ酸	1	0
チオグリコール酸	1	0.04
チオシアン酸カリウム	1	0.37
1,10-フェナント ロリン	10	0.55
エチレンジアミン	100	0.70
2-メルカプトベンゾ チアゾール	1	1.92
ポリビニルイミダゾール	10	2.88
無添加(対照)		1.05

【0031】この結果から明らかなように、チオ尿素、アリルチオ尿素、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、チオシアン酸カリウム等では、明らかに無電解銅めっきの析出速度が低下し、基本無電解めっき組成で行った場合の半分以下で、本発明方法の条件である $0.5\mu\text{m}/30\text{分}$ の条件を満たしていた。これに対し、2-メルカプトベンゾチアゾールやポリビニルイミダゾールを添加した場合は、析出速度が速くなっていた。

【0032】実施例 2

密着強度試験：大きさが $20\text{mm} \times 50\text{mm}$ の FR-4 基板上に、エポキシ系絶縁ワニス（フォトビア形成材料：JSR（株）製 ILD-300）を塗布、硬化せしめたものをテストピースとして用いた。試験は、下記処理工程に従い、まず、この基材表面を粗化した。

次に、触媒付与、密着促進した後、実施例 1 の基本無電

解銅めっき組成に表 2 に示す種類および濃度の析出制御剤を加えた無電解銅めっき浴に 30 分間浸漬した。更に、これに硫酸銅めっき浴（荏原ユーージャイト（株）、キューブライト TH プロセス）で、約 $30\mu\text{m}$ の膜厚となるまで電気めっきを行った。

【0033】得られた銅めっき皮膜の密着強度は、90 度引き剥がし試験によって密着を測定した。密着強度は、インストロンテスターによりクロスヘッドスピード $3\text{mm}/\text{sec}$. で垂直に引き剥がし測定した。各試料の密着強度も表 2 中に示す。なお、樹脂又は銅箔の引き剥がし面の状態は、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。

【0034】〔処理工程〕

膨潤工程（ 75°C ；10分）

↓

7

エッチング工程 (75℃; 10分)

↓

中和工程 (75℃; 10分)

↓

予備浸漬工程 (常温; 2分)

↓ (水洗なし)

触媒付与工程 (常温; 5分)

↓

促進工程 (常温; 5分)

↓

8

* 無電解銅めっき工程 (60℃; 30分)

↓

ベーキング工程 (1) (120℃; 60分)

↓

電解銅めっき工程 (25℃; 2A/dm²; 75分)

↓

ベーキング工程 (2) (150℃; 120分)

注) 上記において、工程間に水洗を行う。

【0035】

* 10 【表2】

析出制御剤	濃 度 (ppm)	密着強度 (kg/cm)
チオ尿素	1	0.9
アリルチオ尿素	1	1.0
チオリンゴ酸	1	1.0
チオグリコール酸	1	0.7
チオシアン酸カリウム	1	1.1
無添加 (対照)	—	0.5

【0036】この結果、析出制御剤を用いた無電解銅めっきによれば、無添加のものに比べ、密着強度が向上することが明らかとなった。このことから、導体層を形成するために施す無電解めっきは、樹脂に形成されたエッチング痕の底部まで均一に成膜されればアンカー効果によって密着力の向上すること、およびこのためには析出速度を制御する必要があることが示された。

【0037】実施例 3

下記めっき浴組成を利用する以外は、実施例2と同じめっき条件、工程によりエポキシ樹脂基材上に無電解銅めっきおよび硫酸銅めっきを行った。得られた銅めっき皮膜の密着強度も実施例2と同様にして測定したところ、1.0kg/cmであった。

※ 以 上

※【0038】[めっき浴組成]

硫酸銅五水和物	0.032M
クエン酸ナトリウム	0.052M
次亜リン酸ナトリウム	0.54M
ホウ酸	0.50M
pH	9.0

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、無電解銅めっきの浴管理を適切に行うことにより、樹脂基材上に密着性の良い金属被膜を形成することができるため、多層配線板等のプリント配線板を作製する上で極めて有利なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 本間 英夫
神奈川県横浜市磯子区杉田8-1-60

(72)発明者 石橋 純一
神奈川県横浜市保土ヶ谷区峰沢町9-2-307

★

★(72)発明者 鈴木 雅子
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72)発明者 丸山 恵美
神奈川県藤沢市善行坂1-1-6 荏原ユーザライト株式会社内

(72)発明者 藤波 知之
神奈川県藤沢市善行坂1-1-6 荏原ユーザライト株式会社内